

平成 13 年 4 月 20 日

関係各位 殿

ノンハロゲン化学プロセス技術開発 成果報告書送付のご案内

財団法人 化学技術戦略推進機構
研究開発事業部



拝啓 ますますご隆盛のこととお喜び申し上げます。

毎々格別のご支援を賜り厚く御礼申し上げます。

さて、皆様のご協力のおかげで標記の平成12年度成果報告書が出来上がりましたので
ここにご送付申し上げます。 ご査収ください。

まずはご案内まで

敬具

<事務局>

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町 1-3-5 富山房ビル 3階

(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部 村瀬 一基

TEL 03-5283-3260, FAX 03-5282-0252

平成 12 年度

次世代化学プロセス技術開発・
ノンハロゲン化学プロセス技術開発
成 果 報 告 書

平成 13 年 3 月

財団法人 化学技術戦略推進機構

3. 5 プロピレンエポキシ化触媒の設計

3. 5. 1 緒言

プロピレンの分子状の酸素による直接酸化法でプロピレンオキシド (PO) を効率よく製造できれば工業的意義は非常に大きい。しかし、通常、完全酸化が優先するため、活性、選択性ともに実用的なレベルと比較して未だ低いレベルにとどまっている。本研究では、修飾チタノシリケートを触媒としたプロピレンの酸素による直接気相酸化によって PO を合成することに焦点を合わせ、触媒の開発とともに活性種、反応機構の解明を進めてきた。本法では反応速度の向上が困難であることから、過酸化水素/チタノシリケートによるアルケンの液相エポキシ化がオレフィン酸化物の生成に非常に有効な反応系であることに注目し、酸素と水素の共存系から *in situ* で過酸化水素を生成させると同時にエポキシ化の機能を持つハイブリット系触媒を構築し、PO を効率よく合成する新規触媒系の開発と、活性種、反応機構の解明に重点をおいて研究を進めた。

3. 5. 2 試験方法

本研究ではチタノシリケートとして、MFI 型構造の TS-1、MWW 型構造の Ti-MWW、とメソポーラスマテリアルである Ti-MCM-41 を用いた。TS-1、Ti-MWW と Ti-MCM-41 は共に水熱合成法で調製した。TS-1 の合成は、オルトケイ酸エチル (TEOS)、チタニウムテトラブトキシド (TBOT) を原料に、型剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを使用し、170℃で 48 時間水熱合成した¹。540℃で 12 時間焼成を行い、型剤を除去した後、1 M の塩酸を用いて 20 時間酸洗浄を施し、再び焼成を行った。Ti-MWW は、二段階で調製した²。まず、ホウ酸が共存する条件下でシリカ (Cab-o-sil M7D)、TBOT とピペリジン型剤から MWW 構造を有する Ti 含有層状前駆物質を 170℃で水熱合成した。その前駆物質を 2 M の硝酸溶液で還流処理し、骨格外 Ti と一部分の骨格ホウ素を除去した後、530℃で 10 時間焼成して Ti-MWW を得た。Ti-MCM-41 の合成は、TEOS、TBOT を原料に、型剤としてドデシルトリメチルアンモニウムクロライドとトリメチルアンモニウムヒドロキシドを使用し、水熱合成を 100℃で 10 日間行った³。540℃で 16 時間焼成を行って型剤を除去した後、適当な酸洗浄を施し、再び焼成を行った。酸洗浄は、代表的には 0.5 M HCl-EtOH で 80℃、16 時間攪拌して行った。

酸素直接酸化用触媒は、細孔容積分の水溶液を含浸させる incipient wetness 法で金属硝酸塩を担体に担持させることによって調製した。水素と酸素から過酸化水素を *in situ* で生成するための Pd/チタノシリケート触媒は、Pd 源に PdCl₂ または [Pd(NH₃)₄]Cl₂ を用い、過酸化水素生成サイトとエポキシ化サイトがより近接できるように直接含浸法を用いて調製した⁴。Pd 担持量がチタノシリケートの Ti 含有量に対して Pd/Ti=1 となるように担持を行った。また、活性炭 (C) に 4 wt % の Pd を含浸担持した触媒も調製した。その後の処理は、N₂ 下 400℃で 3 時間熱処理を行った。

プロピレンの酸素による酸化反応は、触媒を 20-40 mesh に成型した後、石英製固定床流通式反応装置を用い、常圧で行った。前処理は窒素流通下、150 °C で 2 時間行った。原料はプロピレンと酸素を 2:1 で流通させて供給した。プロピレンの液相酸化反応は、懸濁床流通式反応装置を使用して常圧で行った。過酸化水素を酸化剤とし、流通式反応装置で PO の生成を確認する場合、触媒と過酸化水素の水溶液にプロピレンを流通させて反応を行った⁵。酸素と水素を用いた場合、触媒と水溶媒に水素、酸素とプロピレンを同時に流通して反応を行った⁶。反応生成物はメタネーターを備えた GC-FID により分析を行った。

3. 5. 3 試験結果と考察

(1) プロピレンの酸素による直接酸化

この反応では PO 以外に、C₂ 含酸素のアセトアルデヒド(AA)、また PO と同じく C₃ 含酸素であるプロピオンアルデヒド、アクロレイン (C₂CHO) とアセトンが生成した。なお、用いた触媒中のケイ素とチタンのモル比 (Si/Ti) を括弧内の数字で表した。

① 担体構造の効果

プロピレン直接酸化に対する担体構造の影響を調べるために、それぞれ構造の異なる TiO₂-SiO₂、TS-1、Ti-MWW および Ti-MCM-41 に硝酸セシウムを担持させて反応を行った (表 3. 5. 3—1)。TiO₂-SiO₂ 以外のチタノシリケートはほぼ同量の Ti を含有している。非晶質の TiO₂-SiO₂ 触媒は反応温度を 200 °C に上げると PO が生成したが、150 °C ではほとんど活性を示さなかった。一方、多孔質物質である TS-1、Ti-MWW と Ti-MCM-41

表 3. 5. 3—1 プロピレン直接酸化に対する担体構造の影響

担体	Si/Ti	TOS C ₃ H ₆		選択率 (%)						PO 収率 (%)
		(h)	転化率 (%)	PO	CO _x	AA	C ₂ CHO	Acetone	Others	
TiO ₂ -SiO ₂	85	2	0.002	0	65	35	0	0	0	0
		5 ^a	0.11	16	28	36	15	3	1	0.019
TS-1	55	2	0.14	17	24	28	16	11	4	0.025
		5	0.06	24	28	25	17	6	0	0.013
Ti-MWW	62	2	0.24	10	13	31	26	6	11	0.025
		5	0.12	23	14	28	25	7	3	0.025
Ti-MCM-41	58	2	0.25	15	24	30	17	6	9	0.038
		5	0.12	28	27	27	15	3	1	0.034

反応ガス: C₃H₆ 12 ml/min + O₂ 6 ml/min; 反応温度: 150 °C(*200 °C);

触媒量: 0.50 g; CsNO₃ 担持量: 0.4 mmol-NO₃/g-cat.

触媒は同じ 150 °C において $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 触媒により、高い転化率と選択率で PO を得ることができたが、TS-1 触媒は時間とともに比較的速く劣化した。Ti-MWW、Ti-MCM-41 は TS-1 に比べ広い比表面積を有し、PO 生成にはこれらの担体が適していると考えられる。

② Ti-MCM-41 の Ti 含有量による影響

図 3. 5. 3—1 は Ti 含有量の異なる Ti-MCM-41 触媒を用い、反応開始 2 h 後の結果を示す。いずれの触媒も硝酸セシウムの担持量を 0.4 mmol- $\text{NO}_3/\text{g-cat.}$ にした。Ti 含有量が増えるにつれてプロピレン転化率が増加したのに対して、PO 収率は $\text{Ti}/(\text{Si}+\text{Ti})=0.010$ 、つまりチタン濃度が 1 %を超えても向上しない結果となった。Ti 濃度が 1 %を超えると、Ti 種が関与しない別の律速過程が PO 生成を支配していると思われる。

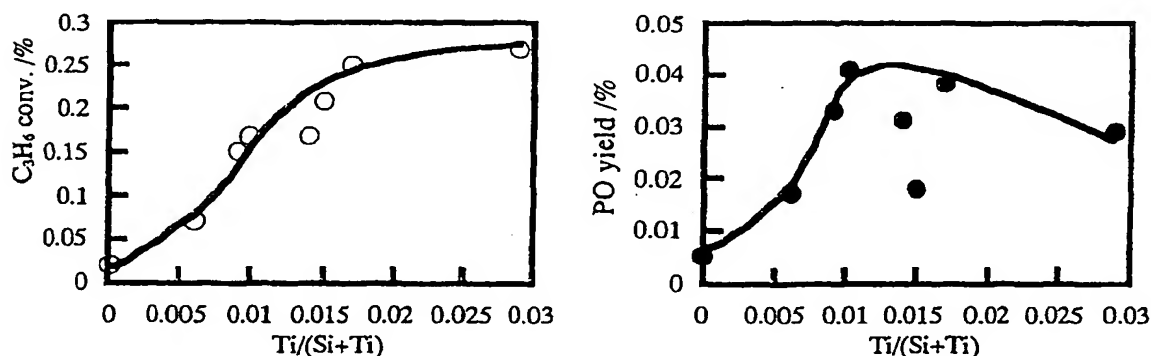


図 3. 5. 3—1 Ti 含有量の異なる $\text{CsNO}_3/\text{Ti-MCM-41}$ によるプロピレン直接酸化反応
反応ガス: C_3H_6 12 ml/min + O_2 6 ml/min, 温度: 150 °C, 触媒: 0.5 g, 担持量: 0.4 mmol/g.

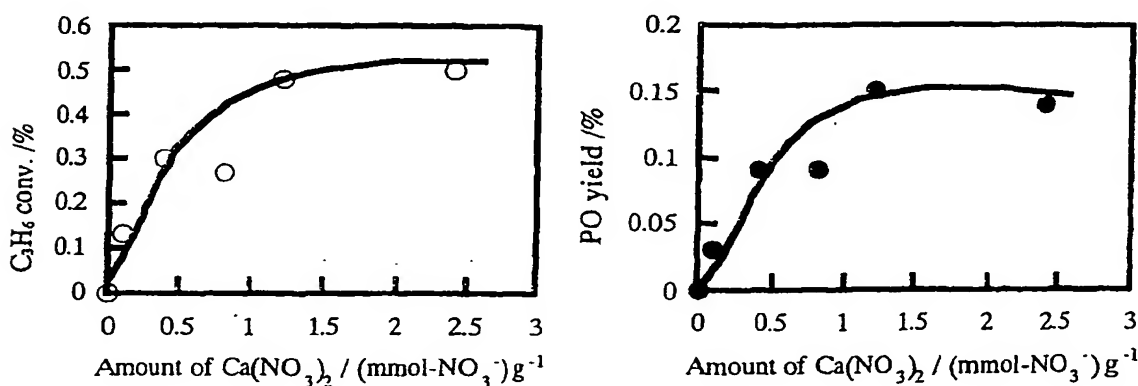


図 3. 5. 3—2 担持量の異なる $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Ti-MCM-41(56)}$ によるプロピレン直接酸化反応
反応ガス: C_3H_6 12 ml/min + O_2 6 ml/min, 温度: 150 °C, 触媒: 0.5 g.

③ 金属硝酸塩の担持量の影響

種々のアルカリ金属、アルカリ土類金属硝酸塩の中で硝酸カルシウムを担持させた場合、最も高い転化率と選択率で PO が生成することがわかった⁷⁾。そこで硝酸カルシウムを担体 1 g あたり、0~2.4 mmol-NO₃⁻に変化させ、担持量による影響を調べた(図 3. 5. 3—2)。担持量がゼロ、つまり Ti-MCM-41(56)のみを触媒としたとき、プロピレン転化率は極めて低く、PO の生成は確認できなかった。このことから、PO 生成には硝酸塩が不可欠であることがわかる。プロピレン転化率、PO 収率ともに、担持量の増加とともに 1.2 mmol-NO₃⁻/g-cat.まで増加する傾向にあったが、それ以上担持量を増やしても、向上は認められなかった。

④ 酸洗浄による効果

表 3. 5. 3—2 に酸洗浄の有無、また種類の異なる酸で処理した触媒による反応結果を示す。いずれの触媒も硝酸カルシウムを 1.2 mmol-NO₃⁻/g-cat.担持させた。0.5 M HCl-EtOH で酸洗浄を施すことによって、Si/Ti 比が 67 から 103 に増加、つまり Ti 含有量が減少したにもかかわらず、転化率、PO 収率が向上した。酸として塩酸を用いると、塩素イオンが触媒中にわずかに残存することが考えられる。そこで塩酸以外に、硫酸、硝酸で処理し同様に反応を行ったところ、PO 収率が塩酸処理と同程度で向上した。つまり、塩素イオン残存による影響は認められなかった。さらに酸洗浄を繰り返し、3 回行った触媒では Ti 含有量が大幅に減少したが、転化率は 1 回酸処理したものとほぼ変わらず、PO 選択率がわずかに向上した。

TS-1 を触媒とし、過酸化水素を酸化剤とした液相酸化反応では、TS-1 に酸洗浄を施すことによって活性が向上することが報告されている⁸⁾。これは TS-1 の合成時に由来する不純物 (Na, K イオン)が Ti 活性種を被毒し反応が抑制されるが、酸洗浄によってこの Na, K イオンが除去され触媒活性が向上することがわかっている。本反応系において

表 3. 5. 3—2 プロピレン直接酸化に対する Ti-MCM-41 の酸洗浄の効果

酸洗浄 (Si/Ti)	C ₃ H ₆ 転化率(%)	選択率 (%)						PO 収率(%)
		PO	CO _x	AA	C ₂ CHO	Acetone	Others	
無し (67)	0.20	35	10	33	14	5	4	0.070
HCl/EtOH (103)	0.33	35	10	32	13	4	5	0.116
H ₂ SO ₄ /EtOH (101)	0.28	37	10	32	14	4	4	0.103
HNO ₃ /EtOH (72)	0.26	38	8	34	14	4	2	0.098
HCl/EtOH*3 (194)	0.32	43	8	30	10	4	4	0.135
KOAc/EtOH (84)	0.16	40	9	31	15	4	1	0.065

反応ガス: C₃H₆ 12 ml/min + O₂ 6 ml/min; 反応温度: 150 °C;

反応時間: 3 h; 触媒量: 0.50 g; Ca(NO₃)₂ 担持量: 1.2 mmol-NO₃⁻/g-cat.

表 3. 5. 3—3 プロピレン直接酸化に対する分子状酸素の効果

供給ガス	TOS (h)	C_3H_6 転化率(%)	選択率 (%)						PO 収率(%)
			PO	CO_x	AA	C_2CHO	Acetone	Others	
$C_3H_6 + N_2$	3	0.002	0	31	69	0	0	0	0
	5	0.007	0	21	79	0	0	0	0
$C_3H_6 + O_2$	6	0.30	9	14	51	11	12	2	0.028
	7	0.40	23	13	45	10	7	2	0.091
	8	0.36	31	14	38	9	5	2	0.114

反応ガス: C_3H_6 12 ml/min + N_2 or O_2 6 ml/min; 反応温度: 150 °C(*180 °C);

触媒: $Ca(NO_3)_2/Ti-MCM-41(147)$, 1.0 g; $Ca(NO_3)_2$ 担持量: 1.2 mmol- NO_3 /g-cat.

も、酸洗浄は同様の効果をもたらしている可能性がある。そこで Ti-MCM-41 を 0.1 M KOAc/EtOH 溶液で処理し、酸化反応に用いた。元素分析からこのサンプルには少量のカリウムが含まれていることがわかった(Si/K=165) (表 3. 5. 3—2)。反応結果よりこの触媒は未処理のものとほぼ同じ活性を示し、触媒中にカリウムが存在するにもかかわらずプロピレン酸化反応は抑制されなかった。この結果は酸洗浄による活性向上はアルカリ金属の除去以外の要因であることを示唆した。

⑤ 分子状酸素の効果

プロピレン酸化反応に対する分子状酸素の役割を調べるために、 $Ca(NO_3)_2/Ti-MCM-41$ 触媒にプロピレンと窒素のみを流通させて反応を行った(表 3. 5. 3—3)。この系では反応温度を 150 °C から 180 °C に上げても、プロピレン転化率は極めて低く、PO の生成は全く確認できなかった。しかし、5 h 後に窒素と酸素を切り換え、プロピレンと酸素を導入したところ、PO が時間の経過とともに徐々に生成し始めた。図 3. 5. 3—3 に触媒の各反応段階での IR スペクトルを示した。硝酸イオンに帰属されるピーク (1384 cm^{-1}) は反応開始後 8 h を経過しても完全には消失しておらず、PO 生成には硝酸塩と分子状酸素が共存することが不可欠であり、触媒上の硝酸塩と気相酸素が PO 生成に関与していることがわかった。

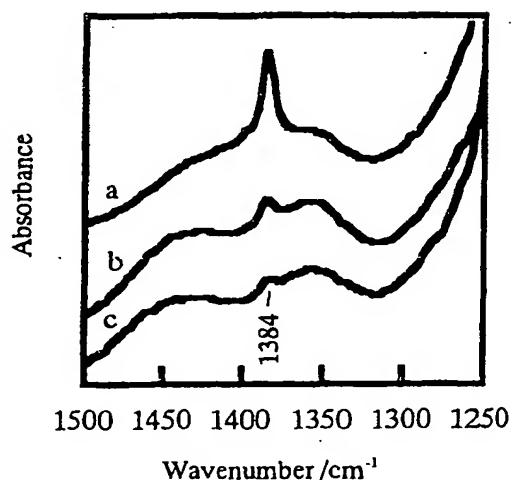


図 5. 3. 3-3 $Ca(NO_3)_2/Ti-MCM-41$ 触媒の IR スペクトル
(a) 反応前、(b) 窒素下 5 h 反応後、(c) 酸素下 8 h 反応後

⑥ まとめ

この反応系における PO の有効な生成には、次のことが重要であることがわかった。担体として、広い比表面積を有する Ti-MCM-41 に適当な量の Ti を導入させること。添加物としては硝酸カルシウムが適していること。また PO 生成はこの量に大きく依存している。担体としての Ti-MCM-41 に酸洗浄を繰り返し施すことが有効である。PO 生成には Ti 種、硝酸塩と気相酸素が不可欠で、三者が相乗的な作用によって PO を選択的に作り出すと考えられる。

(2) プロピレンの酸素と水素による液相酸化

① 流通反応装置でのプロピレンの過酸化水素によるエポキシ化

流通反応装置でプロピレンの酸素と水素による酸化はより困難であると予測される。そこで、プロピレンを触媒と過酸化水素の混合水溶液に流通する時に PO を生成できるかをまず確認した。流通ガスを定期的に分析した結果を図 3. 5. 3—4 に、4.5 h 反応させた後に気相の分析結果と液相の分析結果を合わせたものを表 3. 5. 3—4 にそれぞれ示す。生成物として PO とその加水分解生成物プロピレングリコール (PG) が得られるが、PG はほとんど液相に存在した。図 3. 5. 3—4 の気相の分析結果から、Ti-MWW のプロピレンの転化率は反応時間と共に増加するのに対し、TS-1 の転化率は 2 h 以降減少した。流通系で Ti-MWW は TS-1 と比べアルケンのエポキシ化により有効であると思われる。また、反応を 4.5 h 行った後の全生成物の分布により TS-1 では PO から PG への開環分解はより多く進行したことから、PO への選択性においても Ti-MWW は優れていることがわかった。

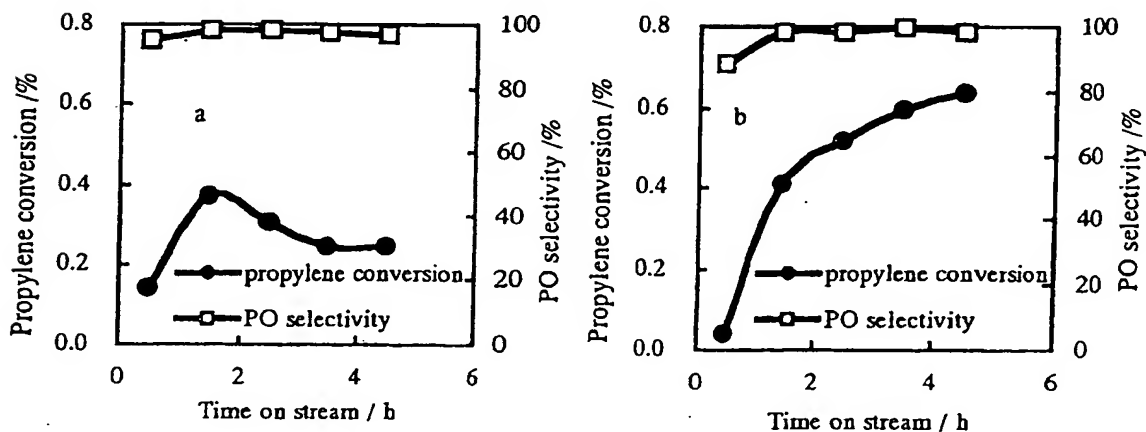


図 3. 5. 3—4 流通装置で TS-1 (a) と Ti-MWW (b) を用いたプロピレンの過酸化水素によるエポキシ化

触媒, 0.2g; H_2O_2 , 30 mmol; H_2O , 17 g; N_2 40 ml min^{-1} + C_3H_6 12 ml min^{-1} ; 温度, 40°C

表 3. 5. 3—4 TS-1 と Ti-MWW 上プロピレンの過酸化水素によるエポキシ化

Cat. (Si/Ti)	C ₃ H ₆ conv. /%	Product sel. /%			PO yield /%	H ₂ O ₂ eff. /%	TON /mol(mol-Ti) ⁻¹
		PO	PG	Others			
TS-1(80)	0.8	41	59	0	0.32	26	53
Ti-MWW(42)	1.1	65	32	3	0.72	14	24

触媒, 0.2g; H₂O₂, 30 mmol; H₂O, 17 g; N₂ 40 ml min⁻¹ + C₃H₆ 12 ml min⁻¹; 温度, 40°C; 時間, 4.5 h.

② ハイブリット系触媒を用いたプロピレンの酸素と水素によるエポキシ化

以上の結果より流通系でのプロピレンのエポキシ化が可能であり、このことに基づき、表 3. 5. 3—5 に示した Pd 担持 TS-1 を用いて酸素と水素からの *in situ* 合成とプロピレンのエポキシ化の同時進行を試みた。結果を表 3. 5. 3—6 にまとめる。Pd 源として PdCl₂ と [Pd(NH₃)₄]Cl₂ を用いたが、現段階では、両触媒は共にプロピレンの水素化生成物であるプロパンを主に生成した。しかし、PO の生成は確認された。また、PO の生成量から [Pd(NH₃)₄]Cl₂ が過酸化水素の生成にはより有効な活性種であることがわかった。焼成温度と PO 生成量の相関性について、Pd 源 PdCl₂、[Pd(NH₃)₄]Cl₂ 共に焼成温度 500°C で調製した、Pd 担持 TS-1 触媒が高い PO 生成量を示す結果となった。

表 3. 5. 3—5 異なる条件で調製した Pd/TS-1 触媒

No.	Calcination temperature/ °C	Pd source
1	400	PdCl ₂
2	500	PdCl ₂
3	500	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂
4	600	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂

No. 1,2 calcination under O₂ for 3 h, reduction under H₂ for 1 h

No. 3,4 calcination under O₂ for 3 h, reduction under N₂ for 1 h

表 3. 5. 3—6 Pd/TS-1(80)を用いたプロピレンの酸素と水素によるエポキシ化

No.	C ₃ H ₆ conv. /%	Product sel. /%		PO yield /%	TON /mol(mol-Ti) ⁻¹
		PO	C ₃ H ₈		
1	1.0	2.4	97.6	0.02	0.13
2	1.4	2.2	97.8	0.03	0.38
3	1.3	4.2	95.8	0.06	0.82
4	0.5	5.7	94.3	0.03	0.49

触媒(Pd/Ti=1), 0.2 g; H₂O₂, 30 mmol; H₂O, 20 g; N₂ 57 ml min⁻¹ + C₃H₆ 7 ml min⁻¹ + H₂ 3 ml min⁻¹ + O₂ 6 ml min⁻¹; 温度, 40°C; 時間, 5 h.

表 3. 5. 3—7 物理混合 Pd/C と TS-1 を用いたプロピレンのエポキシ化

C ₃ H ₆ conv. /%	Product sel. /mol%		PO yield /%	TON /mol(mol-Ti) ⁻¹
	PO	C ₃ H ₈		
0.7	2.0	98.0	0.01	0.07

触媒(Pd/C+TS-1), 0.2g; H₂O₂, 30 mmol; H₂O, 20 g; N₂ 57 ml min⁻¹ + C₃H₆ 7 ml min⁻¹ + H₂ 3 ml min⁻¹ + O₂ 6 ml min⁻¹; 温度, 40°C; 温度, 5 h.

③ 物理混合 Pd/C と TS-1 を用いたプロピレンの酸素と水素によるエポキシ化

上記の二元機能触媒を比較するため、プロピレンのエポキシ化に必要である過酸化水素の生成、とプロピレンのエポキシ化の役割をそれぞれ Pd/C と TS-1 に分担させ、反応を行った (表 3. 5. 3—7)。この結果と表 3. 5. 3—6 を比べると、PO の生成量がかなり低いことがわかる。従って、同一触媒上で過酸化水素を *in situ* 生成すると同時にエポキシ化を行った方が PO の生成により有効であることが考えられる。

④ まとめ

貴金属担持チタノシリケートのハイブリット触媒機能を利用し、流通反応装置でプロピレンの酸素と水素による直接エポキシ化から PO を生成できることがわかった。この触媒系の設計はまだ担体チタノシリケートの選別、反応操作条件の検討、担持金属種の選定という段階である。今後、担持方法、反応条件、活性点と機構の解明に重点をおいて、より効率良く PO を生成する触媒システムを設計していく方針である。

参考文献

- 1) A. Thangaraj, R. kumar, S. P. Mirajkar and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 1991, **130**, 1.
- 2) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, *Chem. Lett.*, 2000, 774; P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, *J. Phys. Chem. B*, 2001, in press.
- 3) K. A. Koyano and T. Tatsumi, *Microporous Mater.*, 1997, **10**, 259.
- 4) T. Tatsumi, K. Yuasa and H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1446.
- 5) W. Laufer, R. Meiers, W. Hölderich, *J. Mol. Catal.*, 1999, 215.
- 6) W. Laufer, R. Meiers, W. Hölderich, *12th I.Z.C., M.R.S.*, 1999, 1351.
- 7) 辰巳 敬、平成 11 年度次世代化学プロセス技術開発・ノンハロゲン化学プロセス技術開発成果報告書、P. 137、平成 12 年 3 月。
- 8) C. B. Khouw and M. E. Davis, *J. Catal.*, 1995, **151**, 77.